(W)

L1: ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 1988-268792 [38] WPINDEX

DNN N1988-203855 DNC C1988-119926

TI Heat resistant multilayered material - comprises non-metallic substrate, semiconductive layer and microfine metal particles coating.

DC L02 L03 M13 P73 V04 X12

PA (ADAC-N) ADACHI SHIN-SANGYO; (ADAC-N) ADACHI SHIN SANGYO

CYC 1

PI JP 63197638 A 19880816 (198838) * 7

JP 04031858 B 19920527 (199225)

6 B32B007-02

ADT JP 63197638 A JP 1987-30008 19870212; JP 04031858 B JP 1987-30008 19870212

FDT JP 04031858 B Based on JP 63197638

PRAI JP 1987-30008

19870212

IC ICM B32B007-02

ICS B32B009-00; B32B015-02; C04B041-90; C09C003-00; H01B005-14; H05F001-00; H05K003-18; H05K009-00

AB JP 63197638 A UPAB: 19930923

A multilayered material comprises non-metallic substrate, semiconductive layer of semiconductive material coated on the substrate and microfine metal particles coated on the semiconductive layer.

USE/ADVANTAGE - The material has high metallic lustre and high resistance to solvents, heat, weathering and chemicals. It is usable as a colourant, etc.

0/1

FS CPI EPI GMPI

FA AB

MC CPI: L02-D15D; M13-H

EPI: V04-R02; X12-D02A

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 197638

@Int_Cl_4		識別記号	庁内整理番号	43公開	昭和63年(1988	8)8月16日
B 32 B	9/00 7/02		A-2121-4F 6804-4F			
	1/02	$\begin{array}{c} 1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 4 \end{array}$	6804-4F 6804-4F			
C 04 P	9/02 41/90		2121-4F C-7412-4G			
C 04 B C	3/00	PBP	6770-4」※審査請求	未請求	発明の数 2	(全7頁)

公発明の名称 超微粒子を表面に有する多層材料

②特 願 昭62-30008

20出 願 昭62(1987)2月12日

②発	明	者	河	合	七	雄	大阪府吹田市千里山西5-47-20
79発	明	者	Л	合	知	=	大阪府箕面市小野原16-2-615
⑦発	明	者	浅	井		彪	大阪府高槻市日吉台1-10-44
②発	明	者	中	松	博	英	大阪府吹田市寿町2-23-11
②発	明	者	安	達	直	祐	大阪府豊中市緑丘2-10-18
⑫発	明	者	大	塚	信	幸	大阪府大阪市生野区勝山南3-13-16
①出	願	人	安達	星新 産業	类株式会	≩社	大阪府大阪市生野区舎利寺1丁目8番9号
個代	理	人	弁理	土 青	Щ	葆	外2名
最終	冬頁 に	こ続く					

明細書

1. 発明の名称

超微粒子を表面に有する多層材料

2. 特許請求の範囲

- 1. 非金属母材、該表面上に半導体材料をコーティングした半導体層および金属超微粒子がコーティングされた層を持ち、この順に積層されていることを特徴とする多層材料。
- 2. 金属超微粒子層が光触媒反応により還元折 出することにより形成された第1項の多層材料。
- 3. 金属超微粒子層がパラジウム、ルテニウム、 レニウム、オスミウム、金、銀、銅、ロジウム、 イリジウム、白金よりなるグループから選ばれる 第1項記載の多層材料。
- 4. 非金属母材、該変面上に半導体材料をコーティングした半導体層および金属超微粒子がコーティングされた層を持ち、この類に積層されていることを特徴とする多層材料を含有する顔料。
- 5. 金属超数粒子層が光触媒反応により遵元折 出することにより形成された第4項記載の顔料。

- 6. 金属超微粒子層がパラジウム、ルテニウム、 レニウム、オスミウム、金、銀、銅、ロジウム、 イリジウム、白金よりなるグループから選ばれる 第4項記載の顔料。
- 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は非金属材料表面に金属超微粒子を有する多層材料、さらに詳しくは着色顔料、着色材料、めっき材料、電気伝導性材料(静電気防止材料)、 旋結助剤、センサー材料、複合材料のぬれ性向上 剤、凝結剤等に有用な多層材料に関する。

従来技術

多層構造を有する材料としては、表面に半導体 粒子材料、例えば二酸化チタン等を担持したアル ミニウム専理性金属材料が存在する(例えば特公 昭58-42271号公報)。これらの方法によ れば、母材は一担アルミニウムにより被復できる ものしか使用できない。アルミニウムを被復する 技術としては、蒸着、溶融メッキなどの方法が可 能である。蒸着の手法を粉体へのメッキに用いた

場合、均一な膜は得られない。また、溶融メッキ の手法を用いた場合、耐熱性および母材とのぬれ 性の関係上、母材が非常に狭い範囲に限定されて しまう。また、これらの方法で母材上へアルミニ ウム被覆を行い、その上層に粒子材料を被覆した としても、最終生成物としてのアルミニウムヒド ロオキサイドは、酸、アルカリに非常に弱く、ま た機械強度も弱く、吸着水および結晶水を除くた めには200℃以上に加熱をしなければならない。 これらの材料を用いて、半導体上に金属を折出さ せることを試みた場合、金属塩または酸より金属 が還元された場合、酸が生成することにより母材 より粒子が脱離してしまう。また、アルミニウム 表面が少量でも残っていた場合、関換メッキによ り金属塩、酸などはアルミニウムと簡単に置換し てしまい、均一には折出しない。次に、蒸着など のドライプロセスによる金属の折出なども、母材 が粒子であるが故に均一な分布の折出および均一 な粒径の粒子の折出は望めない。

化粧品分野では、雲母片を基材としてその表面

第1-a図に示したごとく、金属超微粒子(3)が 半導体材料(2)の上に部分的に担持されている状態をも含むものとする。

非金属母材の材料としては、セラミックス、プラスチックス、有機物、無機物、有機無機複合体等を使用することができるが、特にこれらのものに限定されるものではない。

半導体材料としては、パンドギャップが0.3 eV~8eVを有する単体半導体、酸化物半導体、 硫化物半導体、セレン化物半導体、テルル化物半 導体、ハロゲン化物半導体、フェライト、金属間 化合物半導体あるいは化合物半導体等の無機化合 物からなる半導体または有機化合物からなる半導体 体等を使用することができる。上記無機化合物からなる半導体または、それらからなる固溶体は木 発明の目的、効果を阻害しない程度に不純物を含 有していてもよく、また不定比組成をしていても よい。係る半導体材料の中では、酸化物半導体が 好ましく、二酸化チタン(TiO1)が特に好ましい。

単体半導体としては、Si、Ge、ダイヤモンド

に金属酸化物が被覆されている顔料が開示されている(例えば、特公昭60-10061号公報)が、さらに金属超数粒子が被覆されている顔料はない。

発明が解決しようとする問題点

本発明は母材、半導体材料および金属微粒子材料の各材料の特性を有効に活用することができる 多層材料を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

即ち、本発明は非金属母材、該表面上に半導体 材料をコーティングした半導体層および金属超像 粒子がコーティングされた層を持ち、この順に積 層されていることを特徴とする多層材料に関する。

非金属母材の形状、構造あるいは大きさ等は特に限定されるものではないが、判りやすさのために非金属母材が粒子状の本発明の多層材料の概略構成例を第1-a図~第1-d図に示す。非金属母材(1)にコーティングした半導体材料(2)の上に金属微粒子(3)が部分的に付着した構成を示す。本明細書においてコーティングとは、全表面が被覆されている状態のみをいうのではなく、例えば、

などが例示される。

酸化物半導体としてはTiOzの他に、CuzO、 ZnO、BaO、NiO、Fe₃O₄、CdO、FeO、 Bi₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnO、Cr₂O₃、α - Fe₂O₃、MnO₂、Tl₂O、Ta₂O₃、V₂O₅、 SnO₂、PbOなどが例示される。

硫化物半導体としてはCdS、Cu.S、PbS、 ZnS、FeS、FeS.、SnS、SnS,、β-Ag. S、NiS、GeS、Sb.S、Bi.S。、CuFeS. などが例示される。

セレン化物半導体としては、CdSe、PbSe、 CuSe、SnSe、SnSe:、ZnSe、In:Se:、 GeSe、CuInSe:、HgSeなどが例示される。

テルル化物半導体としてはCdTe、BizTeo、 PbTe、AgInTez、AgzTe、ZnTe、InzTeo、 CeTe、SnTe、HgTeなどが例示される

ハロゲン化物半導体としてはAgCl、γ-Ag I、CuI、CdI:、CuBrなどが例示される。

フェライトとしては、MnFe₂O₄、FeFe₂O₄、 (Fe₃O₄)、CoFe₃O₄、NiFe₂O₄、CuFe₂O₄、 ZnFe₂O.、MgFe₂O.、Cuo. ₅Zno. ₅Fe₂O. などが例示される。

金属間化合物半導体としてはInSb、Cs.Sb、Mg.Si、Rb.Sb、ZnSb、CdSb、In.Te.、Mg.Sn、Mg.Sb.、Li.Bi、AlSb、AlA.s、CaSb、InAs、AlP、GaP、InPなどが例示される。

化合物半導体としてはSiC、PbCrOa、CdCrrOa、MgCrrOa、NiCrrOa、SnZnrOa、TiZnrOa、SnCorOa、ZnCrrOa、LaMnOa、SrMnOa、LaFeOa、MgWOa、SrTiOa、CaTiOa、SrZrOa、BNなどが例示される。

有機化合物半導体としてはナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、オパレン、アンサンスレン、コロネン、ビオランスレン、イソビオランスロン、ピランスレン、ビオランスロン、イソビオランスロン、ピランスロン、フラバンスロン、インダンスロン、インダンスコン、インダンスコン、1.9.4.

特に限定されない。係る材料としては市販されているものを使用することも可能である。市販品としては例えば二酸化チタンがコーティングされた 選母、または酸化スズ、酸化インジウム、酸化アンチモンでコーティングされた る。後述するように、本発明の多層材料を顔料として使用するときは、半導体コーティング層は光 を透過する厚さのものを使用することが好ましい。

本発明の多層材料は上記した半導体材料がコーティングされた非金属材料の表面に更に前記の金属超微粒子層をコーティングすることにより得られる。金属超微粒子層を形成するには物理的手法、例えば光化学反応法、光触媒反応法、無電解還元法、ブルゲル法、メカノケンが法、プラズマ蒸發法、スパッタリングを、CVD法など、いずれをも適用することができるが、光触媒反応を用いることが好ましい。具体的には金属超微粒子層の金属を体積で表わすと、非金属超微粒子層の金属を体積で表わすと、非金属母材表面1cm²当たり5×10⁻¹cm²以上の体積、好ましくは5×10⁻⁰~1×10⁻¹cm²

10-アンスラジビリミジン、スチルベン、4-フェニルスチルベン、a-ジナフサンスレン、a-ジナフサンスレン、p-ジフェニルベンゼン等の 芳香族化合物半導体、ポリビニリデンクロライド、ポリジビニルスチルベン、ジフェニルブタジエン 等の不飽和脂肪族 茂化水素が例示される。その他の半導体としてフタロシアニン、絹フタロシアニン、絹フタロン、ビオランスレンー臭素錯化合物、ビランスレンーヨウ素錯化合物、ブラズマアルブメン、フィブリノーゲン、エデスチン、クリスタルバイオレット(硫酸塩およびシュウ酸塩)、ゼラチン、ヘモグロビン、メチルクロロフィルなどが例示される。

超微粒子を構成する金属としてはパラジウム、 ルテニウム、レニウム、オスミウム、金、銀、銅、 ロジウム、イリジウム、白金等を使用することが できる。

非金属母材表面上に半導体材料をコーティング した材料は、公知のものを使用することができ、

の金属の体積となるように金属超微粒子層を形成 する。

本発明の多層材料を光触媒反応で調製するには、 半導体材料をコーティングした非金属母材、所望 する金属超微粒子の金属イオンを提供する塩、酸、 錯体あるいはそれらの混合物および反応助剤を含 む溶液に光照射し、半導体上に金属超微粒子を還 元析出することにより得られる。

光触媒反応に適用できる金属イオンとしては還元電位が水素発生電位近傍より貴なもの、例えば、パラジウム、白金、ルテニウム、金、銀、銅、ロジウム、イリジウム、レニウム、オスミウム等のイオンがあり、それらのイオンは、塩、錯体、あるいは破いずれの形態であってもよい。

金属イオンの量は、折出させたい金属超微粒子 の量により適宜選択して使用すればよい。

光照射には半導体を励起させることが可能な波 艮の光を発生する光源ならばいかなるものでも使 用可能であるが、具体的には紫外線および/また は可視光線を用いる。紫外線および/または可視 光線はキセノンランプ光、水銀ランプ光、タングステンランプ光、ハロゲンランプ光、瓜水煮ランプ光、アーク塩光、太陽光、レーザー光等を利用することができる。

光触媒反応は、非酸化性ガス、たとえば水煮、 窒素、アルゴンガス雰囲気下で行うのが望ましく、 さらに減圧下で行うことが好ましい。

光照射時の反応温度は最低温度として溶液の凝固温度以上あればよく、一方最高温度として溶液の沸点以下あるいは金属イオンの無による折出温度以下で可能であるが、好ましくは20℃~60℃の温度でおこなう。

光照射する時間は、反応条件および半導体の活 性等による。

本発明に使用できる反応助剤は、還元剤として 用いるものでありアルコール類、たとえばエチル アルコールまたはisoープロピルアルコール等、 フェノール類、たとえばフェノールまたはクレゾ ール等、アルデヒド類、たとえばホルムアルデヒ ド、アセトアルデヒド等、糖類、たとえば、グル

たものとすることができる。

さらに本発明の多層材料は種々の色彩を醸し出すことができる点に注目することは非常に有用である。すなわち、一般に貴金属コロイドはその粒径および折出形により多彩な色調を示すが、本発明の多層材料は、金属コロイドと同様な多彩な色調、特に金属光沢を従来にない鮮明さで付与されうる。これは本発明の多層材料を構成する各材料の光の屈折率、透過率あるいは反射率等が影響しあった結果である。例えば二酸化チタンコーティングマイカ(以下「チタンマイカ」という)に光触媒反応で金を折出させると、折出最は処理操作(熱処理等)の相違により銀色、ワインレッドおよびパイオレットの各金属光沢を有する色調をした多層材料が得られる。銀を折出させると金色、銀ー紫色のものが得られる。

色調およびその過淡は非金属母材、半導体材料 および金属超微粒子材料の種類、折出金属超微粒 子の結晶の形、大きさ、折出量または熱処理条件 を選択することにより調整可能である。本発明に コース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ショ 糖、マルトースあるいはラクトース等、アミン類、たとえばエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ベンジルアミンあるいはアニリン等、有機酸、たとえばギ酸、酢酸、コハク酸あるいはリンゴ酸、エチレンジアミンの酢酸等、リン含有酸素酸塩、たとえば亜リン酸ナトリウムあるいは次亜リン酸ナトリウム等、イオウ含有酸素酸塩、たとえば亜硫酸ナトリウム等のるいは次亜硫酸ナトリウム等のるいは次亜硫酸ナトリウムあるいは次亜硫酸ナトリウム等が例示される。

反応助剤すなわち還元剤は光照射により発生した無機物質中のホールを消滅させ、自身は酸化されることにより、光反応をスムーズにおこなうようにするものである。

本発明の多層材料は非金属母材、半導体材料および金属超微粒子の種類あるいはそれらの組み合わせを適宜選択することにより耐溶剤性、耐熱性、耐候性、対薬品性(耐酸性、耐アルカリ性)に優れ

おいては、係る色調付与は少ない量の金属超微粒 子量で可能である。

本発明の多層材料の色彩的特徴を利用すると、 従来得ることのできなかった金属光沢を有する着 色材または顔料を得ることができ、かつ耐溶剤性、 耐熱性、耐候性あるいは対薬品性を有する着色材 または顔料を提供することが可能となる。

本発明の多層材料はその新規な構成およびそれから得られる上記特性を利用すると、上記着色材または顔料分野のみならず、めっき材料、運気導電性材料、焼結助剤、センサー材料、複合材料のぬれ性向上剤等に有用に利用することができる。

以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本 発明の範囲はそれらの記載に限定解釈されるもの ではない。

実施例 [

マイカの二酸化チタンコーティング物(以下、 チタンマイカと称する)1gおよびエタノール20ml、水80ml、塩化金酸六水和物0.02gをフ ラスコの中へ入れ、減圧脱気後、フラスコ内容物 を撹拌しつつ、キセノンランプ(500W)光を照 射した。反応前にはチタンマイカは光沢を持った 白色を呈していた。反応開始後約5分で銀色とな り、約30分後ワインレッド色を呈するようになっ た。反応終了後、濾過により着色したチタンマイ カを分離した。この後、減圧乾燥を行った。ここ で得られた着色チタンマイカを熱処理(100℃ 以上)した所、バイオレット色を呈した。

これら一連の実験によりチタンマイカへ金を折 出させる事でチタンマイカをシルパ、ワインレッド、パイオレット等の変化色を発色させることが 可能であった。

実施例2

チタンマイカ1gおよびエタノール20ml、水80ml、硝酸銀0.02gをフラスコの中へ入れ、減圧脱気ののち、フラスコ内容物を撹拌しつつ、キセノンランブ光(500W)を照射した。反応前にはチタンマイカは光沢を持った白色を呈していた。反応開始約5分後、ゆっくり金色となった。反応終了後、濾過により、着色したチタンマイカ

容物を撹拌しつつ、キセノンランプ光(500W)を照射した。反応前にはチタンマイカは光沢を持った白色を呈していた。反応は約1時間で終了し、チタンマイカは銀色を呈した。このパラジウム折出チタンマイカを奥野製薬(株)製、無電解Niメッキ(N-47)へ投入したところ、チタンマイカは完全に無電解Niメッキ膜により被覆された。ここでは、粉末メッキに起こりがちなメッキ浴の分解は全く起こらなかった。これらのNiコーティング物を塗料と混合し、ガラス板に塗布したところ、導電性を有した。結果を以下の表に示す。

		琲	缸 性
	A/B	常温乾燥後	熱処理後
a	0.3/1	2 M Ω 以上	2 M Ω以上
b	05/1	1 × 1 0 ° Ω	8~ 30Ω
c	0.7/1	50~100K Ω	2 Ω
d	0.9/1	2 M Ω 以上	6~ 18Ω
e	1.1/1	2 M Ω以上	10~ 30Ω
f	1.3/1	2 M Q 以上	2~300Ω

A… Ni/Pd/TiO:/マイカ

B… 塗料(ウレタン系)

を分離した。この後、減圧乾燥を行った。ここで 得られた着色チタンマイカを熱処理(100℃以 上)したところ、銀、紫色を呈した。これら一連 の実験によりチタンマイカへ銀を折出させること で、チタンマイカを金色、銀ー紫色に発色させる ことが可能であった。

実施例3_

チタンマイカ 1 gおよびエタノール 2 0 ng、水 8 0 ng、塩化パラジウム 0 . 0 2 gをフラスコの中へ入れ、減圧脱気の後、フラスコ内容物を撹拌しつつ、キセノンランプ光(5 0 0 W)を照射した。反応前にはチタンマイカは光沢を持った白色を呈していた。反応関始約 5 分後、ゆっくり銀色となった。反応終了後、濾過により、着色したチタンマイカを分離した。この後、減圧乾燥を行った。ここで得られた着色チタンマイカは銀色を呈した。

実施例4

チタンマイカ(粒径10μπ)5g及びエタノール 100πl、水100πl、塩化パラジウム0.10g をフラスコの中へ入れ減圧脱気の後、フラスコ内

実施例5

実施例 4 で作製したパラジウム超微粒子析出チタンマイカをキザイ(株)の無電解網めっき液 Cp-Cu3 0 5 へ投入したところ、網めっき膜により完全に被膜された。ここでも粉末めっきに起こりがちなめっき浴の分解は全く起こらなかった。

実施例6

市販マイカ(平均粒径9μπ)をSnCl₂、HCl(1%)水溶液中へ入れ、撹拌しつつ加熱を行い水分を除去した。この後も加熱を続け、マイカ表面に吸着させたSnCl₂を500℃以上の温度で処理し、マイカを酸化スズでコーティングした。このスズーマイカ19および塩化金酸0.02g、エタノール20πl、水100πlをフラスコ中へ入れ、減圧脱気後、キセノン光(500W)を照射した。反応色は初めレモン色であったが、時間とともに変化し、銀色→黒色→紫色と変化し、反応を終了した。ここで得られた金の超激粒子が折出したスズーマイカ粒子を塗料と混合し、塗膜とした所、紫色の優美な塗膜となり、かつ静電気防止効果が

あった。

実施例7

市阪アルミナ粒子(平均粒径 5 μ m)をSnCQ:、HCQ(1%)水溶液中へ入れ、撹拌しつつ加熱を行い水分を除去した。この後も加熱を続け、マイカ表面に吸着させたSnCQ:を500℃以上の温度で処理し、アルミナ粒子を酸化スズでコーティングした。このスズーアルミナ1gおよび塩化金酸0.02g、エタノール20mQ、水100mQをフラスコ中へ入れ、減圧脱気後、キセノン光(500W)を照射した。反応は約1時間で終了、スズーアルミナ表面に金超微粒子が折出したことで、スズーアルミナは薄い青色を呈した。

実施例8

チタンマイカ(粒径10μm)1gおよび塩化金酸 六水和物0.02g、水100ml、炭酸ナトリウム 0.5gを300mlビーカー中にて分散および溶解 させた。この溶液中へホルムアルデヒド1mlを滴 下した所、反応は約1分間で終了し、反応前白色 光沢を呈していたチタンマイカは、反応終了後、 赤紫色を呈した。

発明の効果

本発明は非金属母材、該表面上に半導体材料を 担持あるいはコーティングした半導体層および金 風超微粒子層がこの順に積層されていることを特 像とする超微粒子を表面に有する新規な多層材料 を提供した。

本発明の多層材料は優れた色相を有する。

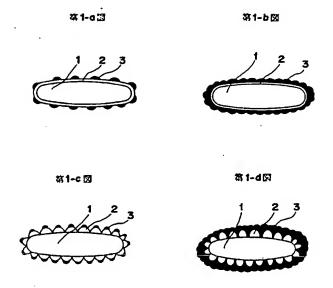
本発明の多層材料を使用した顔料は従来にない 金属光沢を醸し出すことが可能であり、また耐溶 剤性、耐熱性、耐候性あるいは耐薬品性を有する ものとすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1-a図~第1-d図は本発明の多層材料の一 態線の概略構成例を示す図である。

- (1)…非金属母材 (2)…半導体材料
- (3)…金属超微粒子

特許出願人 安 違 新 産 衆 株 式 会 社 代 理 人 弁理士 青 山 葆 ほか2名



特開昭63-197638(7)

第	1	頁	ク	続	き

Int Cl.⁴		識別記号	庁内整理番号
H 01 B H 05 F H 05 K	5/14 1/00 3/18 9/00		Z-7227-5E A-8224-5G B-6736-5F W-8624-5F

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents will not correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox